

Process for the dyeing of hydrophobic fibre material

Patent number: DE3521262
Publication date: 1985-12-19
Inventor: LIECHTI PETER DR [CH]; EMMENEGGER KARL [CH];
CLEMENT ANTOINE [CH]; UNTERNAEHRER KARL
[CH]
Applicant: CIBA GEIGY AG [CH]
Classification:
- **International:** D06P1/16; D06P1/673; D06P1/653; D06P1/645;
D06P3/54; D06P1/18
- **European:** C09B67/00P8; D06P1/647; D06P1/653B; D06P1/673K1;
D06P3/54
Application number: DE19853521262 19850613
Priority number(s): CH19840002916 19840615

Abstract of **DE3521262**

A process for the dyeing of hydrophobic fibre material with reduction-sensitive disperse dyestuffs is described, which is characterised in that it is carried out in the presence of a copper salt. By the addition of copper salt, in particular monoazo dyestuffs which have a cyano, nitro and/or methylsulphonyl radical in the o-position relative to the azo bridge are protected from reductive degradation.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3521262 A1**

②1 Aktenzeichen: P 35 21 262.4
②2 Anmeldetag: 13. 6. 85
④3 Offenlegungstag: 19. 12. 85

⑤1 Int. Cl. 4:
D06P 1/16

D 06 P 1/673
D 06 P 1/653
D 06 P 1/645
D 06 P 3/54
D 06 P 1/18

DE 3521262 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
15.06.84 CH 2916/84-6

⑦1 Anmelder:
CIBA-GEIGY AG, Basel, CH

⑦4 Vertreter:
Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat.; Klingseisen, F., Dipl.-Ing.; Zumstein jun.,
F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

⑦2 Erfinder:

Liechti, Peter, Dr., Arisdorf, CH; Emmenegger, Karl,
Pratteln, CH; Clément, Antoine; Unternährer, Karl,
Basel, CH

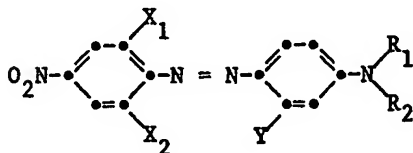
⑤4 Verfahren zum Färben von hydrophobem Fasermaterial

Beschrieben wird ein Verfahren zum Färben von hydrophobem Fasermaterial mit reduktionsempfindlichen Dispersfarbstoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man in Gegenwart eines Kupfersalzes arbeitet. Durch den Kupfersalzzusatz werden insbesondere Monoazofarbstoffe vor dem reduktiven Abbau geschützt, die in o-Stellung zur Azobrückende einen Cyano-, Nitro- und/oder Methylsulfonylrest aufweisen.

DE 3521262 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von hydrophobem Fasermaterial mit reduktionsempfindlichen Dispersfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart eines Kupfersalzes arbeitet.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Kupfersalz in einer Menge einsetzt, dass auf 1 g Farbstoff 1 bis 100 mg Kupfer kommen.
3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Kupfersalz in einer Menge einsetzt, dass auf 1 g Farbstoff 2 bis 20 mg Kupfer kommen.
4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man wasserlösliche anorganische Kupfersalze verwendet.
5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kupfersalz Kupfer-II-bromid verwendet.
6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als reduktionsempfindliche Farbstoffe, von wasserlöslichmachenden Gruppen freie Monoazofarbstoffe verwendet werden.
7. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass Monoazofarbstoffe verwendet werden, die in o-Stellung zur Azobrücke einen Cyano-, Nitro- und/oder Methylsulfonylrest aufweisen.
8. Farbstoffpräparate, dadurch gekennzeichnet, dass diese 15 bis 60 Gew.% eines Farbstoffes der Formel



3521262

2

- 11 -

worin X_1 Wasserstoff, Cyano, Nitro, Methylsulfonyl oder Halogen, X_2 Cyano, Nitro oder Methylsulfonyl und Y Wasserstoff, Methyl oder Acetyl amino bedeutet und R_1 und R_2 unabhängig voneinander für einen gegebenenfalls substituierten verzweigten oder unverzweigten C_1 bis C_4 Alkylrest stehen, ferner 15 bis 70 Gew.% Coupage Mittel, 15 bis 85 Gew.% Netzmittel und/oder Dispergiermittel und 0,01 bis 2 Gew.% Kupfer als wasserlösliches Kupfersalz enthalten.

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Assmann
Dipl.-Ing. F. Klingseisen - Dr. F. Zumstein jun.

3521262

PATENTANWÄLTE

ZUGELASSENE VERTRETER BEIM EUROPÄISCHEN PATENTAMT
REPRESENTATIVES BEFORE THE EUROPEAN PATENT OFFICE

CIBA-GEIGY AG

Basel (Schweiz)

1-14919/=

Verfahren zum Färben von hydrophobem Fasermaterial

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von hydrophobem Fasermaterial mit reduktionsempfindlichen Dispersfarbstoffen, sowie zur Durchführung des Verfahrens verwendbare Farbstoffpräparate.

Hydrophobes Fasermaterial, in erster Linie Polyestergarne oder auch Gewebe oder Gewirke aus Polyesterfasern, werden zum Grossteil mit Dispersfarbstoffen entweder unter Normaldruck, bei Temperaturen bis zu 100°C in Gegenwart eines Carriers oder in einem geschlossenen Färbeapparat bei Temperaturen von 120 bis 150°C unter Druck gefärbt. Unter diesen Färbebedingungen, vor allem bei Temperaturen über 100°C und bei pH-Werten >4 erleiden empfindliche Dispersfarbstoffe einen reduktiven Abbau. Das führt zu einer geringeren Farbausbeute und einer Veränderung des Farbtons, insbesondere wenn Farbstoffmischungen verwendet werden, deren einzelne Komponenten unterschiedlich stabil sind gegenüber reduzierenden Einflüssen.

Um dennoch empfindliche Farbstoffe mit gesuchter Nuance oder guten Echtheitseigenschaften verwenden zu können, werden seitens der Farbstoffhersteller oftmals spezifische, auf diese Farbstoffe zugeschnittene Färbevorschriften ausgearbeitet, deren einzelne Parameter vom Färber genau eingehalten werden müssen. Dennoch kommt es in der Praxis nicht selten zu Störungen und unbefriedigenden Färberesultaten. Es wurde daher nach einem geeigneten Färbebadzusatz gesucht, um reduk-

tionsempfindliche Farbstoffe auch unter variierenden Färbebedingungen, also beispielsweise in einem relativ breiten pH-Bereich, sicher und ohne grossen Aufwand vor reduktivem Abbau zu schützen.

Aus der DE-A-28 32 011 ist ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken von Stoffen auf Kunstfaserbasis mit Hilfe von Dispersionsfarbstoffen bekannt, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man in Gegenwart mindestens eines Metalles mit einer Ordnungszahl von 24 bis 30 arbeitet. Als Metalle werden in dieser DE-A-28 32 011 Zink, Mangan, Nickel oder Kobalt erwähnt.

Es wurde nun gefunden, dass sich Kupfersalze bereits in geringen Konzentrationen überraschenderweise besonders gut für diesen Zweck eignen. Gegenüber den in der DE-A-28 32 011 erwähnten Metallen zeichnen sich Kupfersalze dadurch aus, dass man oft mit geringeren Mengen auskommt und zudem auch bei höheren pH-Werten mit reduktionsempfindlichen Farbstoffen färben kann.

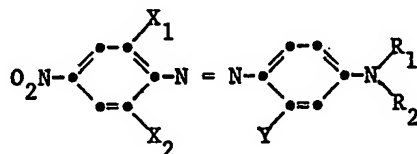
Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zum Färben von hydrophobem Fasermaterial mit reduktionsempfindlichen Dispersfarbstoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man in Gegenwart eines Kupfersalzes arbeitet.

Als Kupfersalze kommen in erster Linie wasserlösliche anorganische oder organische Kupfersalze oder auch Kupferkomplexe, wie z.B. der Kupfer-Aethylendiamintetraessigsäure(EDTA)-Komplex in Frage. Diese werden in das Färbebad gegeben oder bereits bei der Formulierung des Farbstoffs zusammen mit Coupagemitteln und üblichen Zusätzen in die Handelsform eingearbeitet.

Eingesetzt wird das Kupfersalz vorteilhaft in einer Menge, dass auf 1 g Reinfarbstoff 1 bis 100 mg, insbesondere 2 bis 20 mg, Kupfer kommen.

Als anorganische Kupfersalze können beispielsweise in vorliegendem Verfahren die folgenden Verwendung finden: Kupfer-I- und Kupfer-II-chlorid, Kupfer-I- und insbesondere Kupfer-II-bromid, ferner Kupfer-sulfat oder Kupfer-II-nitrat. Bei den organischen Kupfersalzen handelt es sich in erster Linie um die wasserlöslichen Salze der kurzkettigen Monocarbonsäuren, wie z.B. Kupferacetat.

Reduktionsempfindliche Dispersfarbstoffe sind in erster Linie Monoazofarbstoffe, die frei sind von wasserlöslichmachenden Gruppen, wie Sulfo- oder Carboxylgruppen. Als besonders wirksam erweist sich ein Zusatz von Kupfersalzen zum Färbebad bei solchen Farbstoffen, die in o-Stellung zur Azobrücke einen Cyano-, Nitro- und/oder Methylsulfonylrest aufweisen und zwar handelt es sich hier insbesondere um Farbstoffe der allgemeinen Formel



worin X_1 für Wasserstoff, die Cyano- oder Nitrogruppe, den Methylsulfonylrest oder ein Halogenatom, wie Fluor, Chlor oder Brom, X_2 für den Cyano-, Nitro- oder Methylsulfonylrest und Y für Wasserstoff, Methyl oder Acetylamino steht und die Reste R_1 und R_2 unabhängig voneinander einen gegebenenfalls substituierten verzweigten oder unverzweigten C_1 bis C_4 Alkylrest bezeichnen.

Als Alkylreste R_1 und R_2 kommen der Methyl-, Propyl-, iso-Propyl-, Butyl- oder iso-Butylrest, insbesondere der Aethylrest in Frage; diese können substituiert sein durch Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, die Cyano- oder Hydroxygruppe, ferner C_1 bis C_4 Alkoxy, den Phenyl- oder Cyclohexylrest, sowie durch die Acetoxy- oder Phenoxy-acetoxygruppe.

Bei den nach vorliegendem Verfahren färbbaren hydrophoben Fasermaterialien handelt es sich in erster Linie um solche aus linearen hochmolekularen Estern aromatischer Polycarbonsäuren mit polyfunktionellen Alkoholen, beispielsweise aus Terephthalsäure und Aethylenglykol oder Dimethylolcyclohexan und Mischpolymere aus Terephthalsäure und Isophthalsäure und Aethylenglykol. Diese Materialien können in beliebigen Verarbeitungsstadien, z.B. in Form von Flocken, Kammzug, Garn, texturierten Fäden, Gewebe oder Gewirke, wie auch als Mischgewebe unter sich oder mit anderen Fasern gefärbt werden, beispielsweise als Mischgewebe aus Polyester/Polyamid oder Polyester/Baumwolle. Es versteht sich von selbst, dass beim Färben von Mischgewebe im allgemeinen Farbstoffmischungen verwendet werden, die neben dem Dispersfarbstoff noch weitere für den entsprechenden Fasertyp geeignete Farbstoffe enthalten.

Falls erforderlich, kann die wässrige Färbeflotte übliche Hilfsmittel enthalten, wie Säuren, insbesondere eine organische niedere Monocarbonsäure, z.B. Ameisensäure oder Essigsäure, ferner Puffersalze, wie Ammonsulfat oder Natriumacetat, Netzmittel, Emulgiermittel oder Antischaummittel.

Das Flottenverhältnis liegt üblicherweise bei 1:5 bis 1:50, die Färbzeit beträgt 5 bis 60 Minuten.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind kupfersalzhaltige Präparate von reduktionsempfindlichen Dispersfarbstoffen, insbesondere solchen der vorstehend angegebenen Formel. Diese enthalten neben einem oder mehreren Farbstoffen und dem Kupfersalz noch Coupagemittel, wie z.B. Ligninsulfonat, ferner Netzmittel und/oder Dispergiermittel. Als Netz- bzw. Dispergiermittel kommen nichtionische wie auch anionische oberflächenaktive Verbindungen in Frage. Bei den nichtionischen oberflächenaktiven Verbindungen handelt es sich beispielsweise um Äthylenoxidaddukte von Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren oder Alkylphenolen, ferner um Äthylenoxid/Propylenoxid-Misch- oder Blockpolymeré. Als anionische oberflächenaktive Verbindungen kommen beispielsweise in Betracht: Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd, wie Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäuren oder aus Formaldehyd, Naphthalinsulfonsäure und Benzolsulfonsäure, oder Kondensationsprodukte aus Rohkresol, Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäure, ferner Tenside aus der Gruppe der Tauride, wie Fettsäure-N-methyltaurid, z.B. Oleyl-N-methyltaurid. Üblicherweise liegen die anionischen oberflächenaktiven Mittel in Form ihrer Alkalisalze vor; vorteilhaft werden elektrolytarme Qualitäten verwendet.

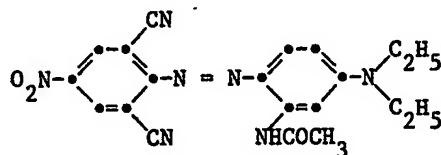
Die Farbstoffpräparate weisen bevorzugt die folgende Zusammensetzung auf:

- 15 bis 60 Gew.% Dispersfarbstoff der vorstehend angegebenen Formel
- 15 bis 70 Gew.% Coupagemittel
- 15 bis 85 Gew.% Netz- und/oder Dispergiermittel
- 0,01 bis 2 Gew.% Kupfer als wasserlösliches Kupfersalz.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der Erfindung;
Teile bedeuten Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente.

Beispiel 1

Es werden fünf Färbebäder vorbereitet mit jeweils 100 000 Teilen Färbeflotte, die je 9,6 Teile Dispersfarbstoff der Formel



in Form von 38,4 Teilen einer handelsüblichen 25%igen Formulierung sowie 50 Teile Netzmittel (Fettsäure-N-methyltaurid) und Dispergator (Dinaphthylmethansulfonat) enthält. Durch Zusatz von je 10000 Teilen Pufferlösung ist der pH der einzelnen Färbebäder auf unterschiedliche Werte eingestellt und zwar auf pH 4, 5, 6, 7, und 8. In diesen zunehmend alkalisch gepufferten Färbebädern werden jeweils 4000 Teile Polyestergewebe (Diolen[®]) während einer Stunde unter Druck bei 130°C gefärbt.

Pufferlösungen (100 ml Lösung/Liter Färbebad):

pH 4	55 ml 0,1 m Natriumcitrat + 45 ml 0,1 N Salzsäure
pH 5	95 ml 0,1 m Natriumcitrat + 5 ml 0,1 N Salzsäure
pH 6	70 ml 0,1 m Natriumcitrat + 30 ml 0,1 N Natronlauge
pH 7	40 ml 1/15 N KH ₂ PO ₄ + 60 ml 1/15 N Na ₂ HPO ₄
pH 8	5 ml 1/15 N KH ₂ PO ₄ + 95 ml 1/15 N Na ₂ HPO ₄

Parallel wird eine Serie gleicher Färbungen durchgeführt, mit dem Unterschied, dass jedem Bad 1% Kupfer in Form von 3,5% Kupfer-II-bromid, bezogen auf das Gewicht an Reinfarbstoff, zugesetzt wird. Nach Fertigstellen der einzelnen Färbungen durch Spülen und Trocknen erhält man das folgende Ergebnis:

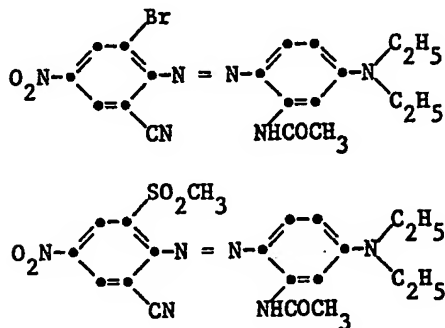
		pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8
ohne Kupfer- salz	Nuance	rein	rein	etwas trüber	trüb	grau
	Stärke	normal	normal	schwächer	schwach	sehr schwach
mit Kupfer- salz	Nuance	rein	rein	rein	etwas trüber	trüb
	Stärke	normal	normal	normal	etwas schwächer	schwach

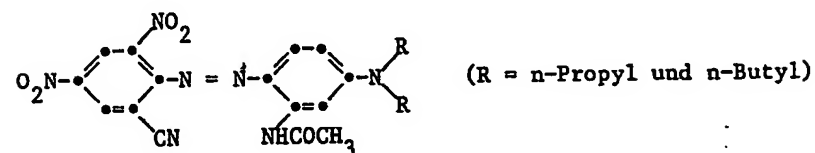
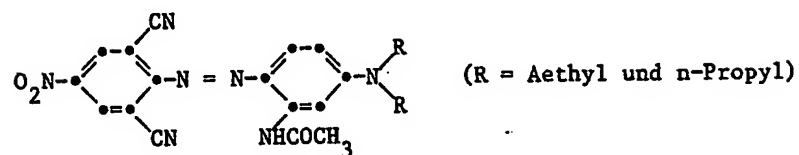
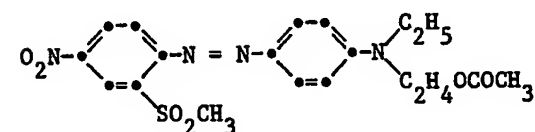
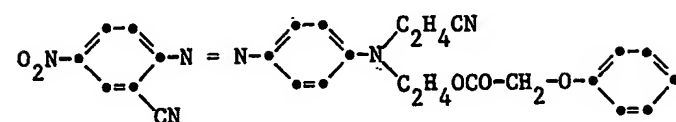
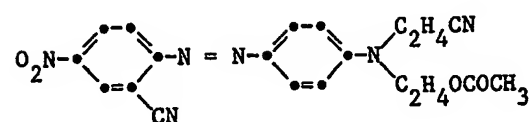
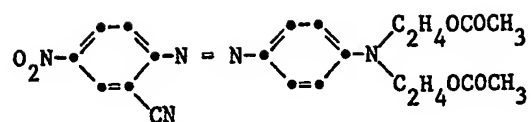
Nur die kupfersalzhaltigen Färbebäder erlauben somit, den ganzen, in der Praxis gebräuchlichen Bereich von pH 5 bis pH 7 auszunützen.

Verwendet man anstelle von Kupfer-II-bromid äquivalente Mengen an Kupfer-I- bzw. Kupfer-II-chlorid, Kupfer-I-bromid, Kupfersulfat, Kupfer-I-nitrat, Kupferacetat oder auch des Kupfer-EDTA-Komplexes, so erhält man vergleichbare Resultate. Bei Einsatz der Hälfte bzw. der doppelten Menge der jeweiligen Kupferverbindung ist die Schutzwirkung auf den Farbstoff deutlich schwächer bzw. nur wenig stärker ausgeprägt.

Beispiel 2

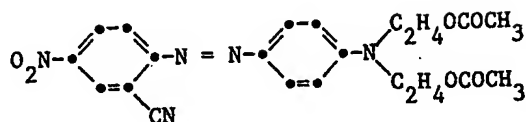
Färbt man Polyestermaterial wie im Beispiel 1 beschrieben, ersetzt jedoch den dort verwendeten Farbstoff ganz oder teilweise durch einen oder mehrere der folgenden Farbstoffe, so werden diese ebenfalls durch die Kupferverbindung vor einem reduktiven Abbau geschützt.





Beispiel 3

35 Teile des Farbstoffs der Formel



als feuchter Presskuchen, werden mit 12 Teilen Ligninsulfonat, 8 Teilen Dinaphthylmethandisulfonat, 29 Teilen Ligninsulfonatdispergator und 1,2 Teilen Kupfer-II-bromid in üblicher Weise in einer Glasperlmühle gemahlen und nach Erreichen der gewünschten Feinheit (ca. 0,5 - 2 µm) von den Mahlkörpern getrennt. Nach Zugabe von 1 Teil Mineralöl als Staubbindemittel wird die Dispersion sprühgetrocknet. Man erhält ein Pulver mit einem Rohfarbstoffgehalt von 35%. Dieses Pulver ist geeignet zum Färben von Polyestermaterial.